

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 30 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350029

研究課題名(和文)多電子貯蔵能を有する人工光合成分子システムの開発

研究課題名(英文)Development of photosynthetic molecular systems having multi-electron storage properties

研究代表者

酒井 健 (Sakai, Ken)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30235105

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：天然の光合成では、多電子の貯蔵を利用した高度な電子移動システムが構築されている。本研究では、ピオローゲンなどの多電子貯蔵部位を有する、金属錯体を基盤とした人工光合成分子デバイスを開発することに成功した。また、それらの分子デバイスが、光化学的な水素生成反応に対し優れた触媒特性を示すことを明らかにした。さらに、光化学的な酸素発生反応に対し優れた触媒特性を示す金属錯体触媒を開発することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：Natural photosynthesis is composed of highly efficient molecular systems for electron transfer reactions, using multi-electron storage. In this study, we could succeed in developing new photosynthetic molecular systems having multi-electron storage moieties, based on coordination compounds. These molecular devices were found to show efficient catalytic properties for photodriven hydrogen evolution from water. In addition, we could find new metal complexes promoting photochemical oxygen evolution from water with high catalytic efficiencies.

研究分野：錯体化学

キーワード：光化学 人工光合成 錯体触媒 白金錯体 ルテニウム錯体 水素発生 酸素発生 光エネルギー変換

1. 研究開始当初の背景

研究者代表者らは長年にわたり、Ru(bpy)₃²⁺/MV²⁺/Pt(II)錯体 (MV²⁺ = メチルビオローゲン) からなる光水素生成システムを高度に組織化し、天然の光合成に匹敵する人工光合成デバイスを構築することを目指し研究を行ってきた。申請者らは、最近の研究により、ついに長年掲げてきた達成目標の一つであるビオローゲン集積体を基盤とした多電子貯蔵系の構築に成功した。具体的には、得られたビオローゲン集積体は前例のない優れた多電子貯蔵機能をもつことが判明した。

2. 研究の目的

本課題では、研究開始当初の背景で触れた、多電子貯蔵系とその類縁体を基盤とした新たな高度に組織化した多電子貯蔵型光水素発生デバイスの合成と機能評価を行うことを目的とした。また、本課題では、水素発生触媒サイトのみならず、酸素発生触媒サイトを付与した水の完全分解を達成する人工光合成デバイスの開発も試みた。

3. 研究の方法

本研究課題では、設計した人工光合成デバイスを合成しその後そのデバイスの触媒機能の評価を行うという手順で行った。なお、本研究で用いた、光増感剤ユニットについては、水の可視光分解反応の光触媒として有用であることが知られている Ru(bpy)₃²⁺誘導体を主に用いた。また、合成した触媒の機能評価については、研究代表者らが独自に開発した全自動水素/酸素ガス定量システムを用いた。

4. 研究成果

(1) 電子貯蔵サイトとしてのビオローゲン (MV²⁺) を多数導入したマルチビオローゲンユニットを合成し、高効率な光電子貯蔵デバイスを構築することを目的とし研究を展開した。その結果、以下に述べる幾つかの価値ある研究成果を得た。ビオローゲン種を単一の光増感サイトであるトリス(ビピリジン)ルテニウム(II)類縁体と共有結合した多電子貯蔵型光増感剤について、[Ru(bpy)₂(4,4'-MV4)]¹⁰⁺、及び [Ru(4,4'-MV4)₃]²⁶⁺ 錯体に加え、[Ru(bpy)(4,4'-MV4)₂]²⁶⁺の合成に成功し、その光電子貯蔵能を評価した。その結果、これら全ての錯体について光多電子貯蔵が促進されることが明らかになった。また、犠牲還元試薬及び水素生成触媒としての白金錯体共存下で光照射を行ったところ光水素生成反応が効率良く進行することが明らかとなった。次に、これら3錯体の機能をより詳細に比較するために、ナノ秒過渡吸収スペクト

ルの測定を行い電荷分離状態の寿命について評価した。その結果、電子受容サイトの増加と共に寿命が延びる事が明らかとなった。この結果は、電子受容サイト間の電子マイグレーション効果により電荷分離状態の長寿命化が達成できたことを明確に示している。更に、犠牲還元試薬を含む酢酸緩衝溶液中で同様の測定を試みたところ、いずれの錯体においても電荷分離状態の劇的な長寿命化が確認された。この結果は、犠牲還元試薬による電荷分離種の中心金属への電子注入が逆電子移動よりも速く起こる事を示唆している。以上、本課題においては、電子受容サイト間の電子マイグレーション効果により逆電子移動を抑制することで、高効率な光電子貯蔵デバイスを構築することに成功した。

(2) 研究代表者らは以前、RuPt 二核錯体や [Pt(terpyridine)Cl]⁺及びその誘導体が単一分子光水素生成デバイスとして活性を示すことを見出している、そこで、より高活性な光水素生成触媒の開発を目的としてメチルビオローゲン多量体を導入した PtCl₂(bpy) 誘導体を合成し、その機能評価を行った。犠牲還元試薬 EDTA、及び 0.1 M NaCl を含む 0.1 M 酢酸緩衝溶液中 (pH = 5.0) において錯体触媒存在下において可視光照射を行ったところ、これまでよりも高い触媒回転数 (14~27) で水素生成が確認された。更に、光水素生成速度の EDTA 濃度依存性を測定したところ、ミカエリス-メンテンの式に従う挙動が観測された。この結果から、本錯体は EDTA と会合体を形成し、光水素生成反応を進行させることが明らかとなった。更に、これらの錯体が真に分子性触媒として作用しているか否かを判断するため、動的散乱法 (DLS) について検討した。本錯体に関して 5 時間の光水素生成反応中において自己相関関数の上昇は全く見られず、散乱強度の増加も観測されなかった。この結果は、白金コロイド等の粒子形成は光反応中に起こっておらず、今回活性を評価した錯体が分子性触媒として機能していることを示している。また、RuPt 二核錯体の光水素生成触媒機能については、ピコ秒領域の発光減衰曲線と過渡吸収スペクトルの測定から、分子内電子移動の時定数を決定すると同時に分子内電子移動消光 (酸化的消光) が RuPt²⁺ とイオン対を形成した EDTA 二価アニオンからの電子移動消光 (還元的消光) と競合して起こることを明らかにした。さらに興味深いことに、この研究では、ピコ秒時間領域に生じる過渡種の一部が少なくともナノ秒時間領域まで延命する長寿命種であり、その長寿命種が実質的に水素生成触媒過程に関与する可能性が示された。また、二段階光励起 (Z-Scheme) 型の単一分子光水素生成触媒である、ターピリジン骨格を有する白金錯体 (PV²⁺) にビオローゲンを複数導入した新規錯体 PVCn (n=3-6) を合成し、その光水素生成触媒機能についても評

価した。EDTA (30 mM) と 触媒 PVCn (0.1 mM) を含む 0.1 M 酢酸緩衝溶液 (pH = 5) に 300 W の Xe 灯 (300–550 nm) 12 時間照射したところ、各種の PVCn は PV^{2+} よりも格段に高い水素生成触媒活性を示すことを見出した。

(3) 酸素発生触媒開発として、大環状効果による錯体耐久性の向上が期待できる水溶性コバルトポルフィリン錯体 (CoTMPyP、CoTCPP、及び CoTPPS) に着目し、その酸素発生触媒機能の評価を行った。しかしながらこれらの錯体は、共存する光増感剤と発生した酸素分子とのエネルギー移動消光により生成した、一重項酸素 (1O_2) の攻撃によって、分子性の開環生成物を与えることが明らかとなった。そこで、 1O_2 による攻撃を立体的に阻害することを目的とし、アリール (Ar) 基の 2 位及び 6 位へフッ素を導入した CoFPS を合成し、その酸素発生触媒機能、耐久性、触媒反応機構について評価した。水溶性コバルトポルフィリン錯体 CoFPS を光増感剤 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及び犠牲酸化剤 $Na_2S_2O_8$ を含む pH = 9 の 0.1 M ホウ酸緩衝溶液に溶解した後、300 W キセノン灯を照射し、発生する酸素をガスクロマトグラフィーによって定量した。その結果、CoFPS の最高の触媒回転数 (TON) は 570、触媒回転頻度 (TOF) は $1.1 s^{-1}$ であった。TOF が $1.0 s^{-1}$ を超えるものは前例が少なく、CoFPS が極めて高活性な触媒に分類されることが分かった。また、酸素発生初速度の触媒濃度依存性を調べた結果、酸素発生初速度は触媒濃度に対して一次であり、酸-塩基機構による酸素-酸素結合過程が律速であると判明した。しかも、耐久性評価に関して、CoFPS はフッ素導入の効果により CoTPPS と比べて明らかな向上がみられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 19 件)

1. Kosei Yamauchi and Ken Sakai, “A tricarboxylated PtCl(terpyridine) derivative exhibiting pH-dependent photocatalytic activity for H₂ evolution from water”, Dalton Trans., 査読有, 44, 2015, 8685–8696, DOI: 10.1039/C5DT00425J
2. Takashi Nakazono, Alexander Rene Parent and Ken Sakai, “Improving Singlet Oxygen Resistance during Photochemical Water Oxidation by Cobalt Porphyrin Catalysts”, Chem. Eur. J, 査読有, 21, 2015, 6723–6726, DOI: 10.1002/chem.201500716
3. Masaki Yoshida, Mio Kondo, Toshikazu Nakamura, Ken Sakai and Shigeyuki Masaoka, “Three Distinct Redox States of an Oxo-Bridged Dinuclear Ruthenium Complex”, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, 53, 2014, 11519–11523, DOI: 10.1002/anie.201406443
4. Alexander Rene Parent and Ken Sakai, “Progress in Base-Metal Water Oxidation Catalysis”, ChemSusChem, 査読有, 7, 2014, 2070–2080, DOI: 10.1002/cssc.201402322
5. Ken Kawano, Kosei Yamauchi and Ken Sakai, “A Cobalt-NHC Complex as an Improved Catalyst for Photochemical Hydrogen Evolution from Water”, Chem. Commun., 査読有, 50, 2014, 9872–9875, DOI: 10.1039/C4CC03493G
6. Alexander Rene Parent, Takashi Nakazono, Shu Lin, Satoshi Utsunomiya and Ken Sakai, “Mechanism of Water Oxidation by Non-Heme Iron Catalysts when Driven with Sodium Periodate”, Dalton Trans., 査読有, 43, 2014, 12501–12513, DOI: 10.1039/C4DT01188K
7. Takumi Nagashima, Takuya Nakabayashi, Takashi Suzuki, Katsuhiko Kanaizuka, Hiroaki Ozawa, Yu-Wu Zhong, Shigeyuki Masaoka, Ken Sakai and Masa-aki Haga, “Tuning of Metal-Metal Interactions in Mixed-Valence States of Cyclometalated Dinuclear Ruthenium and Osmium Complexes Bearing Tetrapyrrolylpyrazine or -benzene”, Organometallics, 査読有, 33, 2014, 4893–4904, DOI: 10.1021/om500142t
8. Hoda A. El-Ghamry, Shigeyuki Masaoka and Ken Sakai, “Hydrogen-bonded frameworks of propylenediamine-N,N'-diacetic acid Pt(II) complexes, synthesis, structural characterization and antitumor activity”, J. Coord. Chem., 査読有, 67, 2014, 943–955, DOI: 10.1080/00958972.2014.900550
9. Kyoji Kitamoto and Ken Sakai, “Pigment-Acceptor-Catalyst Triads for Photochemical Hydrogen Evolution”, Angew. Chem., Int. Ed., 査読有, 53, 2014, 4618–4622, DOI: 10.1002/anie.201311209
10. Chettiyam Veettil Suneesh, Bijitha Balan, Hironobu Ozawa, Yuki Nakamura, Tetsuro Katayama, Masayasu Muramatsu, Yutaka Nagasawa, Hiroshi Miyasaka and Ken Sakai, “Mechanistic Studies of Photoinduced Intramolecular and Intermolecular Electron Transfer Processes in RuPt-centred Photo-hydrogen-evolving Molecular

- Devices”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 16, 2014, 1607-1616,
DOI: 10.1039/C3CP54630F
11. K. El-Baradie, R. El-Sharkawy, H. El-Ghamry, and Ken Sakai, “Synthesis and characterization of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of a number of sulfadrag azodyes and their application for wastewater treatment”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 査読有, 121, 2014, 180-187,
DOI: 10.1016/j.saa.2013.09.070
 12. Dong Ryeol Whang, Ken Sakai and Soo Young Park, “Highly Efficient Photocatalytic Water Reduction with Robust Iridium(III) Photosensitizers Containing Arylsilyl Substituents”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 44, 2013, 11612-11615,
DOI: 10.1002/anie.201305684
 13. Takashi Nakazono, Alexander Rene Parent, and Ken Sakai, “Cobalt Porphyrins as Homogeneous Catalysts for Water Oxidation”, *Chem. Commun.*, 査読有, 49, 2013, 6325-6327,
DOI: 10.1039/C3CC43031F
 14. Makoto Ebine, Mitsunori Kanemoto, Yoshiyuki Manabe, Yosuke Konno, Ken Sakai, Nobuaki Matsumori, Michio Murata, and Tohru Oishi, “Synthesis and Structure Revision of the C43-C67 Part of Amphidinol 3”, *Org. Lett.*, 査読有, 15, 2013, 2846-2849,
DOI: 10.1021/ol401176a
 15. Masayuki Kobayashi, Didier Savard, Andrew R. Geisheimer, Ken Sakai and Daniel B. Leznoff, “Heterobimetallic Coordination Polymers Based on the [Pt(SCN)₄]₂- and [Pt(SeCN)₄]₂- Building Blocks”, *Inorg. Chem.*, 査読有, 52, 2013, 4842-4852, DOI: 10.1021/ic302360b
 16. Masaya Okamura, Masaki Yoshida, Reiko Kuga, Ken Sakai, Mio Kondo, and Shigeyuki Masaoka, “A Mononuclear Ruthenium Complex Showing Multiple Proton-Coupled Electron Transfer toward Multi-electron Transfer Reactions”, *Dalton Trans.*, 査読有, 41, 2012, 13081-13089,
DOI: 10.1039/C2DT30773A
 17. Masayuki Kobayashi, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai, “Photoinduced Hydrogen Evolution from Water Based on a Z-Scheme Photosynthesis by a Simple Platinum(II) Terpyridine Derivative”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 51, 2012, 7431-7434,
DOI: 10.1002/anie.201202720
 18. Ken Sakai, “Hitoshi Sakai (1930-2008)”, *Applied Geochemistry*, 査読有, 27, 2012, 1681-1687,
DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.02.004
 19. Hoda A. El-Ghamry, Ken Sakai, Shigeyuki Masaoka, Kamal Y. El-Baradie, Raafat M. Issa, “Preparation, Characterization, Biological Activity and 3D Molecular Modeling of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) and Ru(III) Complexes of Some Sulfadrag Schiff Bases”, *Chin. J. Chem.*, 査読有, 30, 2012, 881-890,
DOI: 10.1002/cjoc.201280024
- [学会発表] (計185件)
1. Ken Sakai, “Molecular Devices for Photodriven Water-Splitting Reactions”, 13th Eurasia Conference on Chemical Science, Indian Institute of Science, Bangalore, India, 2014.12.14-18
 2. Ken Sakai, “Photosynthetic Molecular Devices for Hydrogen Generation from Water”, Post-Symposium of ICC-41, Nanyang Technological University, Nanyang, Singapore, 2014.7.25-26
 3. Ken Sakai, “Molecular Photocatalysis For Water Splitting Reactions”, 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), Suntec Singapore Convention & Exhibition Centre, Suntec, Singapore, 2014.7.21-25
 4. Ken Sakai, “Transition metal complexes for water splitting reactions”, the 97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition in Vancouver, British Columbia, Vancouver, Canada, 2014.6.1-5
 5. Ken Sakai, “Molecular Catalysts and Devices Driving Photoinduced Water Splitting Reactions”, the 97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition in Vancouver, British Columbia, Vancouver, Canada, 2014.6.1-5
 6. Ken Sakai, “Artificial Photosynthesis based on Molecular Photocatalysis of Water Splitting to Dihydrogen and Dioxygen.”, *Nanomaterials for Alternative Energy Applications*, UBC, Vancouver, Canada, 2014.5.31-6.1
 7. Ken Sakai, “Molecular Catalysts and Devices Driving Photoinduced Water Splitting Reactions”, E-MRS 2014 SPRING MEETING, Congress Center - Lille, Lille, France, 2014.5.26-30

8. Ken Sakai, “Molecular Catalysts and Devices for Photoinduced Water Splitting”, Scottish Dalton Meeting, St. Andrews, UK, 2014. 3. 19
 9. Ken Sakai, “Molecular Catalysts and Devices for Photoinduced Water Splitting”, European Symposium on Current Challenges in Supramolecular Photocatalytic Water Splitting, Rosensäle, Friedrich Schiller University, Jena, Germany, 2014. 3. 9-13
 10. Ken Sakai, “MOLECULAR CATALYSTS AND DEVICES FOR PHOTOINDUCED WATER SPLITTING”, the Molecules and Materials for Artificial Photosynthesis Conference, Fiesta Americana Condesa, Cancun, Mexico, 2014. 2. 6-9
 11. Ken Sakai, “Photoinduced Hydrogen Evolution from Water using Ru(II), Pt(II)-Centered Molecular Photocatalysts”, 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), International Convention Center, Jeju, Korea, 2013. 11. 2-4
 12. Ken Sakai, “Photoinduced Hydrogen Evolution from Water using Pt(II), Ru(II)-Centered Molecular Photocatalysts”, 20th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds (ISPPCC), Traverse City, USA, 2013. 7. 7-11
 13. Ken Sakai, “Photocatalysis of molecular systems in water splitting reactions”, 245th ACS National Meeting & Exposition, New Orleans, USA, 2013. 4. 7-11
 14. Ken Sakai, “Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by Pt(II)-based Molecular Systems”, Germany-Japan Bilateral Meeting on Coordination Programming, Muenster, Germany, 2012. 10. 25-27
 15. Ken Sakai, “Water Splitting Reactions Using Transition-Metal-Based Molecular Systems”, 3rd International Symposium on Solar Cells and Solar Fuels, Dalian, China, 2012. 9. 8-10
 16. Ken Sakai, “Catalysis of Metal Complexes in Water Splitting Reactions”, 2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis (ICMFC-2), Biopolis, Singapore, 2012. 7. 30-31
 17. Ken Sakai, “Molecular Catalysis for Solar Light-induced Water Splitting Reactions”, 2nd International Biosakai Inorganic Chemistry Conference on Small Molecule Activation by Heme and Nonheme Enzymes and Models, Ewha Womans University, Seoul, Korea, 2012. 6. 30
 18. Ken Sakai, “Water Splitting Reactions Catalyzed by Transition Metal Complexes”, Symposium on Solar Energy Conversion, Universite de Montreal, Montreal, Canada, 2012. 5. 25
 19. Ken Sakai, “Water Splitting Reactions Catalyzed by Transition Metal Complexes”, 95th Canadian Chemistry Conference and Exhibition (CSC 2012), Calgary TELUS Convention Centre, Calgary, Alberta, Canada, 2012. 5. 26-30
 20. Ken Sakai, “Molecular Catalysis for Solar Light-induced Water Splitting Reactions towards Development of Artificial Photosynthesis”, 12th EURASIA CONFERENCE ON CHEMICAL SCIENCES -EuAsC2C-1, Corfu Chandris Hotel, Corfu, Greece, 2012. 4. 16-21
- 〔図書〕 (計 7 件)
1. 坪ノ内優太、酒井 健、「ルテニウム錯体を触媒とする水からの酸素発生反応」 光アイアンス 2014年07月号 特集:植物の光合成に学ぶ~人工光合成の最新動向~, 日本工業出版、2014、6 ページ
 2. 北本享司、酒井 健、「水からの光水素生成反応を触媒する単一分子光水素生成デバイスの開発」 特集 人工光合成に向けた近年のアプローチ Vol. 56 No. 4、一般社団法人触媒学会、2014、6 ページ
 3. 酒井 健、「均一系白金錯体による水からの水素生成反応」 人工光合成—システム構築に向けての最新技術動向と展望、シーエムシー出版、2013、17 ページ
 4. 中菌孝志、酒井 健、「金属錯体触媒による新規な酸素発生反応」 人工光合成—システム構築に向けての最新技術動向と展望、シーエムシー出版、2013、18 ページ
 5. 酒井 健、「人工光合成を指向した光分子デバイスの開発」 化学工業第 65 巻第 3 号、化学工業社、2014、6 ページ
 6. Catherine E. Housecroft・Alan G. Sharpe 著、巽和行・西原寛・穂田宗隆・酒井 健 監訳、ハウスクロフト無機化学 (上)、東京化学同人、2012、561 ページ
 7. Catherine E. Housecroft・Alan G. Sharpe 著、巽和行・西原寛・穂田宗隆・酒井 健 監訳、ハウスクロフト無機化学 (下)、東京化学同人、2012、499 ページ
- 〔産業財産権〕
○出願状況 (計 0 件)
- 名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Sakutai/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 健 (SAKAI, Ken)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：30235105

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：